

PAT-NO: JP407244202A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 07244202 A
TITLE: DUAL WAVELENGTH ANTI-REFLECTION FILM

PUBN-DATE: September 19, 1995

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
SUZUKI, MISAO	
OSHIKAWA, SATORU	
IRIE, NORIYUKI	
HIRAYAMA, GIICHI	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
NIKON CORP	N/A

APPL-NO: JP06034771
APPL-DATE: March 4, 1994

INT-CL (IPC): G02B001/11 , G02B005/28

ABSTRACT:

PURPOSE: To widen anti-reflection zone in the vicinity of a 1st wavelength, to make reflectance in the 1st wavelength lower, to increase transmittance to a 2nd wavelength and to make optical loss (absorption) in the 1st wavelength smaller.

CONSTITUTION: In a dual wavelength anti-reflection film having the minimum reflectance in the vicinity of the 1st wavelength of $\lambda_1=248.4\text{nm}$, and in the vicinity of the 2nd wavelength λ_2 longer than the 1st wavelength, the anti-reflection film is constituted of multilayers consisting of high refractive index layers 3, 5 and intermediate refractive index layers 2, 4 arranged respectively alternately and of a low refractive index layer 6 as the outermost layer on a medium side. One of ZrO_2 , HfO_2 , Sc_2O_3 and Y_2O_3 is used for

the high refractive index layers 3, 5, Al_2O_3 or MgO is used for the intermediate refractive index layers 2, 4 and one of MgF_2 , CaF_2 , Na_3AlF_6 , LiF , AlF_3 and SiO_2 is used for the low refractive index layer 6 and the optical film thickness of the high refractive index layer 5 adjacent to the low refractive index layer 6 is made extremely thin.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-244202

(43)公開日 平成7年(1995)9月19日

(51)IntCl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 2 B 1/11

5/28

G 0 2 B 1/ 10

A

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 4 頁)

(21)出願番号

特願平6-34771

(22)出願日

平成6年(1994)3月4日

(71)出願人 000004112

株式会社ニコン

東京都千代田区丸の内3丁目2番3号

(72)発明者 鈴木 操

東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 株式会社ニコン内

(72)発明者 押川 謙

東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 株式会社ニコン内

(72)発明者 入江 則行

東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 株式会社ニコン内

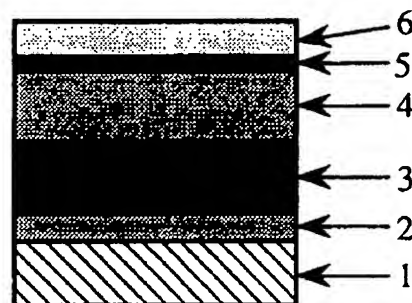
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 2波長反射防止膜

(57)【要約】

【目的】 第一波長 $\lambda_1 = 248.4\text{nm}$ 近辺の反射防止帯域を広くし、第一波長 $\lambda_1 = 248.4\text{nm}$ での反射率を低くし、第二波長 λ_2 に対する透過率を高くし、且つ、第一波長 $\lambda_1 = 248.4\text{nm}$ における光学的損失(吸収)を小さくする。

【構成】 第一波長 $\lambda_1 = 248.4\text{nm}$ 近辺と第一波長より長波長側の第二波長 λ_2 近辺に反射率の極小を持つ2波長反射防止膜において、反射防止膜を「高屈折率層3、5と中間屈折率層2、4との交互多層膜と媒質側の最終層である低屈折率層6」で構成し、高屈折率層3、5として ZrO_2 、 HfO_2 、 Sc_2O_3 、 Y_2O_3 のいずれかを使用し、中間屈折率層2、4として Al_2O_3 、 MgO を使用し、低屈折率層6として MgF_2 、 CaF_2 、 Na_3AlF_6 、 LiF 、 AlF_3 、 SiO_2 のいずれかを使用し、低屈折率層6に隣接する高屈折率層5の光学的膜厚を極端に薄くする。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 第1波長 λ_1 = 248.4nm 近辺と第1波長より長波長側の第2波長 λ_2 近辺に反射率の極小を持つ2波長反射防止膜において、

反射防止膜を「高屈折率層と中間屈折率層との交互多層膜と媒質側の最終層である低屈折率層」で構成し、前記高屈折率層として ZrO_2 、 HfO_2 、 Sc_2O_3 、 Y_2O_3 のいずれかを使用し、前記中間屈折率層として Al_2O_3 、 MgO を使用し、前記低屈折率層として MgF_2 、 CaF_2 、 Na_3AlF_6 、 LiF 、 AlF_3 、 SiO_2 のいずれかを使用し、前記低屈折率層に隣接する高屈折率層の光学的膜厚を極端に薄くしたことを特徴とする2波長反射防止膜。

【請求項2】 前記低屈折率層に隣接する高屈折率層の光学的膜厚を $0.01 \sim 0.12\lambda_1$ としたことを特徴とする請求項1記載の2波長反射防止膜。

【請求項3】 第1波長 λ_1 = 248.4nm 近辺と第1波長より長波長側の第2波長 λ_2 近辺（例えば、690nm、720nm、750nm、780nm、810nm）に反射率の極小を持つことを特徴とする請求項1または2記載の2波長反射防止膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、第1波長 λ_1 = 248.4nm 近辺と第1波長より長波長側の第2波長 λ_2 近辺（例えば、690nm、720nm、750nm、780nm、810nm）にそれぞれ反射率の極小を持ち、光学基板上に形成された2波長反射防止膜に関する。

【0002】

【従来の技術】現在、集積化の進んだLSIを製造するためには縮小投影露光装置が使用されているが、露光に使用される波長は短波長化が進んでおり、将来、エキシマレーザーから発光される波長 λ は248.4nm（紫外線）が主流となると考えられている。他方、半導体基板のアライメント用には、レジストの感光しない長波長の光、例えば 690nm（半導体レーザー）、720nm（半導体レーザー）、750nm（半導体レーザー）、780nm（半導体レーザー）、810nm（半導体レーザー）などが使用されている。

【0003】そのため、露光装置内に使用される光学要素例えばレンズ上に形成される反射防止膜には、第1波長 λ_1 = 248.4nm 近辺と第1波長より長波長側の第2波長 λ_2 近辺（例えば、690nm、720nm、750nm、780nm、810nm）にそれぞれ反射率の極小を持つ2波長反射防止膜が要求されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】従来のかかる反射防止膜の分光反射率特性を図5に示す。従来の反射防止膜は、第一波長 λ_1 = 248.4nm 近辺の反射防止帯域が狭いという第1の問題点を有していた。一般に、製造上のバラツキに伴い反射率のピーク位置がずれることが多い。

2

そのため、従来の反射防止膜は、目的とする248.4nmでの反射率が高くなり（つまり、反射防止膜にならない）、不良品が多く製造されるという第2の問題点を有していた。また、第1波長より長波長側の第2波長 λ_2 近辺の反射率が高いため、露光装置内に使用される光学要素例えばレンズ上に形成される反射防止膜の数が増加するに伴って、第2波長 λ_2 の透過率が低下する（例えば、 λ_2 における反射率を4%とした場合、反射防止膜の数が20の時 λ_2 の透過率は44%、反射防止膜の数が30の時 λ_2 の透過率は29%となる。）という第3の問題点を有していた。更に、2波長反射防止膜において、特に酸化物誘電体からなる光学的膜厚が $0.12\lambda_3$ より厚い高屈折率層と弗化物からなる低屈折率層とが隣接する構成の場合、第一波長 λ_1 = 248.4nm における光学的損失（吸収）が大きいと言う第4の問題点を有していた。

【0005】本発明は、第一波長 λ_1 = 248.4nm 近辺の反射防止帯域が広く、第一波長 λ_1 = 248.4nm での反射率が低く、第2波長 λ_2 に対する透過率が高く、且つ、第一波長 λ_1 = 248.4nm における光学的損失（吸収）が小さい2波長反射防止膜を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】そのため、本発明は「第1波長 λ_1 = 248.4nm 近辺と第1波長より長波長側の第2波長 λ_2 近辺に反射率の極小を持つ2波長反射防止膜において、反射防止膜を「高屈折率層と中間屈折率層との交互多層膜と媒質側の最終層である低屈折率層」で構成し、かつ前記高屈折率層として ZrO_2 、 HfO_2 、 Sc_2O_3 、 Y_2O_3 のいずれかを使用し、前記中間屈折率層として Al_2O_3 、 MgO を使用し、前記低屈折率層として MgF_2 、 CaF_2 、 Na_3AlF_6 、 LiF 、 AlF_3 、 SiO_2 のいずれかを使用したことを特徴とする2波長反射防止膜（請求項1）」を提供する。

【0007】また、この場合（請求項1）に、「前記光学的膜厚を $0.01 \sim 0.12\lambda_1$ としたことを特徴とする2波長反射防止膜（請求項2）」を提供する。

【0008】

【作用】一般に、電子銃あるいは抵抗加熱によって蒸着された膜のほとんどは、柱状の結晶が無数に並んだ構造をとるが、柱状構造における柱の径は一定でなく、特に前記高屈折率層として挙げた ZrO_2 、 HfO_2 、 Sc_2O_3 、 Y_2O_3 のような物質の場合、柱状の結晶が成長するに従って（つまり、膜が成長するに従って）柱の径が大きくなり、かつ、膜の充填率（膜密度）が低下する性質がある。このような充填率の低下した酸化物である高屈折率層上に、弗化物である低屈折率層が成膜される場合、それらが接する境界面において、酸化物と弗化物とが混在する相互拡散領域が形成され、これが短波長域での吸収層となって第一波長 λ_1 = 248.4nm における反射防止膜の損失を増大させる。従って、低屈折率層が隣接する高屈折率層

3

の膜厚を制限して充填率を高く保つことにより、第1波長 $\lambda_1 = 248.4\text{nm}$ における光学的損失(吸収)の低減が可能になる。

【0009】

【実施例】図1は本実施例で成膜する2波長反射防止膜の垂直断面を示す概念図である。レンズ基板上に表1から表3に示した2波長反射防止膜を成膜した。

【0010】

【表1】

($\lambda_1 = 248.4\text{nm}$)

物質	光学的膜厚
Air	
MgF ₂	$0.28 \lambda_1$
HfO ₂	$0.08 \lambda_1$
Al ₂ O ₃	$0.58 \lambda_1$
HfO ₂	$0.48 \lambda_1$
Al ₂ O ₃	$0.24 \lambda_1$
基板	

【0011】

【表2】

($\lambda_1 = 248.4\text{nm}$)

物質	光学的膜厚
Air	
MgF ₂	$0.30 \lambda_1$
HfO ₂	$0.10 \lambda_1$
Al ₂ O ₃	$0.61 \lambda_1$
HfO ₂	$0.53 \lambda_1$
Al ₂ O ₃	$0.27 \lambda_1$
基板	

【0012】

【表3】

($\lambda_1 = 248.4\text{nm}$)

物質	光学的膜厚
Air	
AlF ₃	$0.28 \lambda_1$
Y ₂ O ₃	$0.08 \lambda_1$
Al ₂ O ₃	$0.59 \lambda_1$
Y ₂ O ₃	$0.46 \lambda_1$
Al ₂ O ₃	$0.23 \lambda_1$
基板	

4

【0013】得られた2波長反射防止膜の分光反射率特性を図2から図4に示す。図2から図4の分光反射率特性からわかるように、本発明の2波長反射防止膜は、第1波長 $\lambda_1 = 248.4\text{nm}$ 近辺の220nmから310nmの波長領域において0.5%以下の反射率に抑える事ができ、かつ、第1波長より長波長側の第2波長 λ_2 近辺の690nmから810nmの波長領域において、1.0%以下の反射率に抑える事ができる。尚、図2から図4の縦軸は反射率の特性値を示し、横軸は波長を示す。

10 【0014】

【発明の効果】以上の通り、第1波長および第2波長近辺において、良好な反射防止特性を得ることができ、かつ、第1波長 $\lambda_1 = 248.4\text{nm}$ における光学的損失(吸収)の低減が可能になる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例で成膜した2波長反射防止膜の垂直断面を示す概念図である。

【図2】表1に示した構成の反射防止膜における分光反射率特性を示す図である。

20 【図3】表2に示した構成の反射防止膜における分光反射率特性を示す図である。

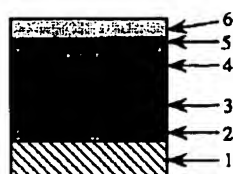
【図4】表3に示した構成の反射防止膜における分光反射率特性を示す図である。

【図5】従来の反射防止膜の分光反射率特性を示す図である。

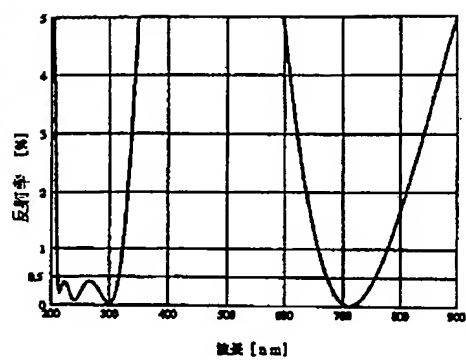
【符号の説明】

- 1・・・基板
- 2・・・中間屈折率層
- 3・・・高屈折率層
- 30 4・・・中間屈折率層
- 5・・・高屈折率層
- 6・・・低屈折率層

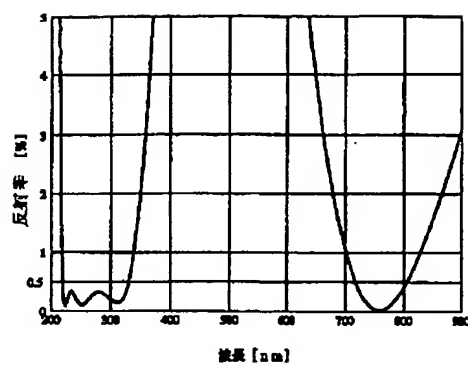
【図1】



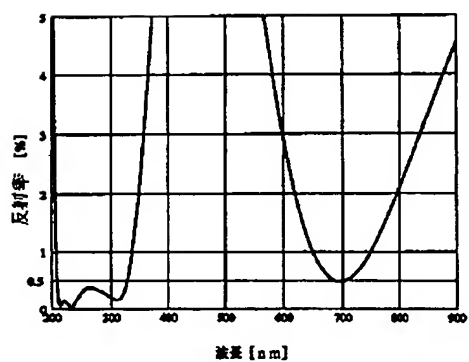
【図2】



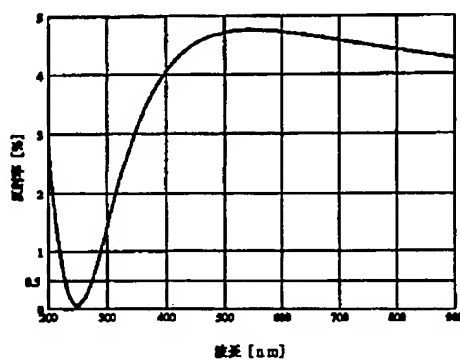
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 平山 義一

東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 株
式会社ニコン内

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention is with a wave [1st] $\lambda_1 = 248.4\text{nm}$. A long wavelength side is λ_2 the 2nd wave from the neighborhood and the 1st wave. It has the minimum of a reflection factor in the neighborhood (for example, 690nm, 720nm, 750nm, 780nm, 810nm), respectively, and is related with the two-wave antireflection film formed on the optical substrate.

[0002]

[Description of the Prior Art] Although the contraction projection aligner is used in order to manufacture LSI to which current and integration progressed, the wavelength λ on which short wavelength-ization is progressing to and the wavelength used for exposure will emit light from an excimer laser in the future is considered to become in use 248.4nm (ultraviolet rays). On the other hand, the long wave which a resist does not expose to the alignment of a semi-conductor substrate -- merit's light -- for example, -- 690nm (semiconductor laser) and 720nm (semiconductor laser) 750nm (semiconductor laser) 780nm (semiconductor laser) 810nm (semiconductor laser) etc. -- it is used.

[0003] Therefore, in the antireflection film formed on the optical element, for example, a lens, used in an aligner, it is with a wave [1st] $\lambda_1 = 248.4\text{nm}$. A long wavelength side is λ_2 the 2nd wave from the neighborhood and the 1st wave. The two-wave antireflection film which has the minimum of a reflection factor in the neighborhood (for example, 690nm, 720nm, 750nm, 780nm, 810nm), respectively is demanded.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The spectral-reflectance property of the antireflection film which the former requires is shown in drawing 5. The conventional antireflection film is with a wave [first] $\lambda_1 = 248.4\text{nm}$. It had the 1st trouble that a neighboring acid-resisting band was narrow. Generally, in connection with the variation on manufacture, the peak location of a reflection factor shifts in many cases. Therefore, the reflection factor in 248.4nm made into the purpose became high (that is, it does not become an antireflection film), and the conventional antireflection film had the 2nd trouble that many defectives were manufactured. Moreover, a long wavelength side is λ_2 the 2nd wave from the 1st wave. Since the neighboring reflection factor is high, the number of the antireflection films formed on the optical element, for example, a lens, used in an aligner follows on increasing. The permeability of λ_2 falls the 2nd wave (for example, when the reflection factor in λ_2 is made into 4%, and the number of antireflection films is 20, and the number of 44% and antireflection films of the permeability of λ_2 is 30, the permeability of λ_2 becomes 29%). It had the 3rd trouble to say. Furthermore, the optical thickness which especially consists of an oxide dielectric in a two-wave antireflection film is $0.12\lambda^3$. When it is the configuration that the low refractive-index layer which consists of a thick high refractive-index layer and fluoride adjoins, it is with a wave [first] $\lambda_1 = 248.4\text{nm}$. It had the 4th trouble said that the optical loss (absorption) which can be set is large.

[0005] This invention is with a wave [first] $\lambda_1 = 248.4\text{nm}$. A neighboring acid-resisting band is large and it is with a wave [first] $\lambda_1 = 248.4\text{nm}$. A reflection factor is low and it is λ_2 the 2nd wave. The receiving permeability is high and it is with a wave [first] $\lambda_1 = 248.4\text{nm}$. The optical loss (absorption) which can be set aims at offering a small two-wave antireflection film.

[0006]



[Means for Solving the Problem] Therefore, this invention "a long wavelength side is λ_2 the 2nd wave from the neighborhood and the 1st wave with a wave [1st] $\lambda_1 = 248.4\text{nm}$. In the two-wave antireflection film which has the minimum of a reflection factor in the neighborhood An antireflection film is constituted from "a low refractive-index layer which is the last layer by the side of the mutual multilayers of a high refractive-index layer and a middle refractive-index layer, and a medium." And ZrO_2 , HfO_2 , Sc_2O_3 , and either of Y_2O_3 are used as said high refractive-index layer. They are aluminum O_3 and MgO as said middle refractive-index layer. It is used

and MgF2, CaF2, Na3AlF6, LiF, and the two-wave antireflection film (claim 1) characterized by using AlF3 or SiO2" are offered as said low refractive-index layer.
 [0007] Moreover, "the two-wave antireflection film (claim 2) characterized by setting said optical thickness to 0.01 to 0.12 λ_1 " is offered in this case (claim 1).



[0008]
 [Function] Generally, although most film vapor-deposited by an electron gun or resistance heating takes the structure with which the column-like crystal was innumerably located in a line In the case of matter like [the path of the column in a columnar structure is not fixed, and] ZrO2, HfO2, and Sc 2O3Y2O3 which were especially mentioned as said high refractive-index layer There is a property in which the path of a column becomes large as a column-like crystal grows (as it is got blocked and the film grows), and a membranous filling factor (film consistency) falls. On the high refractive-index layer which is the oxide with which such a filling factor fell, the counter diffusion field where an oxide and fluoride are intermingled in the interface where they touch when the low refractive-index layer which is fluoride is formed is formed, this serves as an absorption layer in a short wavelength region, and it is with a wave [first] $\lambda_1 = 248.4\text{nm}$. Loss of the antireflection film which can be set is increased. Therefore, it is with a wave [1st] $\lambda_1 = 248.4\text{nm}$ by restricting the thickness of the high refractive-index layer which a low refractive-index layer adjoins, and keeping a filling factor high. Reduction of the optical loss (absorption) which can be set is attained.

[0009]
 [Example] Drawing 1 is the conceptual diagram showing the vertical section of the two-wave antireflection film which forms membranes by this example. The two-wave antireflection film shown in Table 3 from Table 1 was formed on the lens substrate.

[0010]
 [Table 1]
 ($\lambda_1=248.\text{nm}$)

物質	光学的膜厚
Air	
MgF2	0.28 λ_1
HfO2	0.08 λ_1
Al2O3	0.58 λ_1
HfO2	0.48 λ_1
Al2O3	0.24 λ_1
基板	

[0011]
 [Table 2]
 ($\lambda_1=248.\text{nm}$)

物質	光学的膜厚
Air	
MgF2	0.30 λ_1
HfO2	0.10 λ_1
Al2O3	0.61 λ_1
HfO2	0.53 λ_1
Al2O3	0.27 λ_1
基板	

[0012]
 [Table 3]

($\lambda_1=248\text{nm}$)

物質	光学的膜厚
Air	
AlF ₃	0.28 λ_1
Y ₂ O ₃	0.08 λ_1
Al ₂ O ₃	0.59 λ_1
Y ₂ O ₃	0.46 λ_1
Al ₂ O ₃	0.23 λ_1
基板	

[0013] The spectral-reflectance property of the obtained two-wave antireflection film is shown in drawing 4 from drawing 2. the spectral-reflectance property of drawing 2 to drawing 4 shows -- as -- the two-wave antireflection film of this invention -- with a wave [1st] $\lambda_1 = 248.4\text{nm}$ 220nm of the neighborhood from -- 310nm a wavelength field -- setting -- 0.5% or less of reflection factor -- it can stop -- and the 1st wave -- a long wave -- the 2nd by the side of merit -- wave λ_2 690nm of the neighborhood from -- 810nm In a wavelength field, it can hold down to 1.0% or less of reflection factor. In addition, the axis of ordinate of drawing 4 shows the characteristic value of a reflection factor from drawing 2, and an axis of abscissa shows wavelength.

[0014]

[Effect of the Invention] As above, a good acid-resisting property can be acquired in the 1st wave and the 2nd nearly wave, and it is with a wave [1st] $\lambda_1 = 248.4\text{nm}$. Reduction of the optical loss (absorption) which can be set is attained.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] With a wave [1st] $\lambda_1 = 248.4\text{nm}$ A long wavelength side is λ_2 the 2nd wave from the neighborhood and the 1st wave. In the two-wave antireflection film which has the minimum of a reflection factor in the neighborhood An antireflection film is constituted from "a low refractive-index layer which is the last layer by the side of the mutual multilayers of a high refractive-index layer and a middle refractive-index layer, and a medium." ZrO_2 , HfO_2 , Sc_2O_3 , and either of Y_2O_3 are used as said high refractive-index layer. They are aluminum O_3 and MgO as said middle refractive-index layer. It is used. As said low refractive-index layer MgF_2 , CaF_2 , and Na_3AlF_6 , The two-wave antireflection film characterized by making extremely thin optical thickness of the high refractive-index layer which uses AlF_3 or SiO_2 [LiF and], and adjoins said low refractive-index layer.

[Claim 2] It is the optical thickness of the high refractive-index layer which adjoins said low refractive-index layer 0.01 to $0.12\lambda_1$ Two-wave antireflection film according to claim 1 characterized by carrying out.

[Claim 3] With a wave [1st] $\lambda_1 = 248.4\text{nm}$ A long wavelength side is λ_2 the 2nd wave from the neighborhood and the 1st wave. Two-wave antireflection film according to claim 1 or 2 characterized by having the minimum of a reflection factor in the neighborhood (for example, 690nm, 720nm, 750nm, 780nm, and 810nm)

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the conceptual diagram showing the vertical section of the two-wave antireflection film which formed membranes in the example of this invention.

[Drawing 2] It is drawing showing the spectral-reflectance property in the antireflection film of a configuration of having been shown in Table 1.

[Drawing 3] It is drawing showing the spectral-reflectance property in the antireflection film of a configuration of having been shown in Table 2.

[Drawing 4] It is drawing showing the spectral-reflectance property in the antireflection film of a configuration of having been shown in Table 3.

[Drawing 5] It is drawing showing the spectral-reflectance property of the conventional antireflection film.

[Description of Notations]

1 ... Substrate

2 ... Middle refractive-index layer

3 ... Quantity refractive-index layer

4 ... Middle refractive-index layer

5 ... Quantity refractive-index layer

6 ... Low refractive-index layer

[Translation done.]